

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 septembre 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/067689 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A23J 3/08,  
3/22, A23L 1/05, A23D 7/00

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,  
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00696

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
26 février 2002 (26.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/02651 27 février 2001 (27.02.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR). INSTITUT  
NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE  
[FR/FR]; 147, rue de l'Université, F-75338 Paris Cedex  
07 (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : VASLIN,  
Sophie [FR/FR]; 25, résidence Beausoleil, F-92210  
Saint-Cloud (FR). SIMONET, Frédéric [FR/FR]; 9,  
rue de Provins, F-77131 Touquin (FR). DOUBLIER,  
Jean-Louis [FR/FR]; 17, rue Camille Pissaro, F-44800  
Saint Herblain (FR). GARNIER, Catherine [FR/FR]; 11,  
rue Jacquelin, F-44300 Nantes (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING A MIXTURE OF POLYSACCHARIDES AND GLOBULAR PROTEIN(S), PREPA-  
RATION METHOD AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION CONTENANT UN MELANGE DE POLYSACCHARIDES ET DE PROTEINE(S) GLOBU-  
LAIRE(S), SON PROCÉDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS.

(57) Abstract: The invention relates to a composition that contains at least one globular protein and a mixture of polysaccharides, which, taken individually, are not gel-forming, in the following proportions: the ratio of globular protein(s)/polysaccharides is between 2 and 15, preferably between 5 and 10. The invention also relates to said composition in the form of an aqueous dispersion that contains at least 1 wt.-% of globular protein(s) and at most 1 wt.-% of a polysaccharide mixture. Furthermore, the invention relates to the method for preparing the composition in the form of an aqueous dispersion and the use of said compositions.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition qui contient au moins une protéine globulaire, et un mélange de polysaccharides qui, pris individuellement, ne sont pas gélifiants, dans les proportions suivantes : le ratio protéine(s) globulaire(s) sur polysaccharides est compris entre 2 et 15, avantageusement entre 5 et 10. Elle concerne également ladite composition sous forme d'une dispersion aqueuse qui contient au moins 1 % en poids de protéine(s) globulaire(s), et au maximum 1% en poids d'un mélange de polysaccharides. Elle a également pour objet le procédé de préparation de la composition sous forme d'une dispersion aqueuse et l'utilisation de ces compositions.

WO 02/067689 A1

**COMPOSITION CONTENANT UN MELANGE DE POLYSACCHARIDES ET DE  
PROTEINE(S) GLOBULAIRE(S), SON PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS  
UTILISATIONS.**

5           La présente invention est relative à une composition qui contient au moins une protéine globulaire, et un mélange de polysaccharides, qui pris individuellement, ne sont pas gélifiants. Cette composition est soit sous forme de solide divisé, soit sous forme d'une dispersion aqueuse.

          L'invention concerne également le procédé de préparation de la composition sous  
10 forme d'une dispersion aqueuse, à partir de la composition sous forme de solide divisé.

          L'invention a aussi pour objet l'utilisation de ces compositions.

          Les industries utilisent de nombreux fluides, dont il est essentiel de contrôler le comportement rhéologique. En effet les propriétés rhéologiques sont liées aux aspects de la qualité du produit : texture, fondant, « tartinabilité », moelleux, propriétés  
15 gélifiantes.

          Diverses industries, telles que les industries cosmétiques, alimentaires, tinctoriales, agrochimiques, pharmaceutiques, les industries de la détergence, du papier, des formulations industrielles, des matériaux de construction, des fluides de forage, recherchent de nouveaux additifs capables de modifier les propriétés  
20 rhéologiques des phases liquides et notamment des phases aqueuses.

          Les modifications de rhéologie des phases aqueuses sont notamment obtenues par des polysaccharides d'origine végétale, animale ou biosynthétique.

          Ainsi, les galactomannanes sont des polysaccharides non ioniques extraits de l'albumen de graines de légumineuses dont ils constituent le glucide de réserve. On  
25 peut citer la gomme de caroube, celle-ci est extraite des graines de caroubier (*Ceratonia siliqua*), qui est un arbre à feuillage persistant originaire de Syrie et d'Asie mineure, mais cultivé sur tout le littoral méditerranéen. On peut citer également la gomme guar qui provient des graines de guar (*Cyamopsis tetragonolobus*). Les galactomannanes sont constitués d'une chaîne principale d'unités D-mannose liées en  $\beta(1-4)$  sur laquelle sont  
30 liés en  $\alpha(1-6)$  des résidus D-galactose. Le rapport mannose/galactose, caractéristique de chaque galactomannane, est de l'ordre de 1,8 pour la gomme guar et 3,5 pour la gomme de caroube.

          On peut citer également les glucomannanes. Les glucomannanes ont des structures proches des galactomannanes, et comprennent du glucose à la place du  
35 galactose, comme par exemple le konjac.

          Parmi les polysaccharides ioniques on peut citer la gomme xanthane qui est un polysaccharide exocellulaire anionique synthétisé notamment par une bactérie *Xanthomonas campestris*. Le motif de base de la gomme xanthane est composé de cinq

résidus osidiques : la chaîne principale est constituée d'unités de D-glucose, reliées entre elles par des liaisons  $\beta(1-4)$ . Il s'agit d'une structure identique à celle de la cellulose. Un glucose sur deux est substitué en C3 par une chaîne triosidique anionique, comportant un acide glucuronique et deux mannoses. Le premier mannose est partiellement acétylé et le mannose terminal peut porter un acide pyruvique sous forme d'acétal avec les carbones 4 et 6. Ces taux d'acétate et de pyruvates sont variables suivant les souches utilisées et les conditions du milieu de culture. Pour le xanthane usuel, le degré de substitution en pyruvate est de 0,3-0,5 alors que celui en acétate est souvent proche de 1.

Ces polysaccharides sont connus pour leurs propriétés épaississantes. En effet les galactomannanes et les glucomannanes forment dans l'eau des solutions macromoléculaires ayant des viscosités intrinsèques de l'ordre de  $0,2 \text{ à } 3 \text{ m}^3 / \text{kg}$ . Mais ces polysaccharides, pris individuellement, sont incapables de former des gels aqueux.

La masse molaire des galactomannanes est de l'ordre  $1-2 \cdot 10^6$  grammes par mole, notamment pour la gomme guar et la caroube. La masse molaire de la gomme xanthane est de l'ordre de  $1-3 \cdot 10^6$  grammes par mole.

La masse molaire moyenne en poids  $M_p$  est déterminée directement par la diffusion de la lumière ou, pour les galactomannanes, à partir de la viscosité intrinsèque en utilisant un étalonnage selon Robinson et al. (Robinson, G., Ross-Murphy, S.B., Morris, E.R., 1982, "Viscosity-Molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar Galactomannan" Carbohydrate research, 107 17-32).

Les gels formés par l'addition de ces mélanges de polysaccharides en milieux aqueux sont thermoréversibles et sont en général des gels faibles.

On entend par thermoréversible un gel qui se forme après refroidissement et après avoir subi un traitement thermique au-delà de sa température de fusion, et qui possède une température de fusion. Cette température de fusion est la température au-delà de laquelle le gel fond.

On entend par gel, tout type de système présentant un comportement de solide viscoélastique aux temps longs (par exemple, au-delà de 100 s dans une expérience de fluage ou en dessous de  $10^{-2}$  Hz en régime harmonique). D'un point de vue rhéologique, ceci se traduit par la présence d'un plateau de  $G'$  (module conservatif) et des valeurs de  $G'$  supérieures à  $G''$  (module de perte), ces deux critères étant obtenus à basse fréquence (en pratique entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Hz).

On peut distinguer les gels forts qui sont démoulables et les gels faibles qui s'affaissent.

On entend par gel fort, un gel caractérisé par une très faible dépendance en fréquence de  $G'$  (en pratique, une pente de la courbe  $G'(\omega)$  inférieure à 0,1 en échelle

logarithmique), et un rapport d'au moins 10 entre  $G'$  et  $G''$  sur la plage de fréquences  $10^{-2} - 10^2$  Hz, avec éventuellement une remontée de  $G''$  aux hautes fréquences, voir à ce propos *Structural and Mechanical Properties of Biopolymers Gels*, A.H. Clark, S.B. Ross-Murphy in *Adv. Polym. Sci.*, 1987, **83**, 57-192.

5 Les gels qui ne correspondent pas à ces critères sont dits faibles.

Les mesures de modules sont effectuées en régime harmonique à l'aide d'un rhéomètre classique, soit à déformation, soit à contrainte imposée, avec des géométries de type cylindres coaxiaux ou cône-plans.

10 Une des caractéristiques de ces gels faibles est leur thermoréversibilité. Par ailleurs leur manque de tartinabilité, peut limiter leur application industrielle.

Par tartinabilité, on entend la faculté d'un solide viscoélastique à s'étaler sans perdre sa cohésion (au repos il garde la forme tartinée). Ne rentrent pas dans cette catégorie les solides viscoélastiques qui s'étalent sous la seule action de la force de la pesanteur à une température comprise entre 18°C et 25°C.

15 Un des problèmes que se propose de résoudre l'invention est notamment de pouvoir fournir des gels non thermoréversibles et tartinables.

Un autre des buts de l'invention est de fournir une composition sous forme d'une dispersion aqueuse ayant de bonnes propriétés de tartinabilité.

20 Elle a en outre pour but de proposer de nouveaux composés présentant les propriétés fonctionnelles recherchées aux faibles concentrations.

Un autre des buts de l'invention est de fournir un procédé simple et peu coûteux pour la préparation des composés ci-dessus.

Le but de la présente invention est principalement de répondre à l'ensemble de ces exigences en une seule formulation.

25 D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

La solution apportée par l'invention est d'introduire un adjuvant au mélange de polysaccharides afin de pouvoir moduler les propriétés des gels obtenus avec ces polysaccharides.

30 Ainsi, la présente invention a pour objet une composition qui contient au moins une protéine globulaire, et un mélange de polysaccharides qui, pris individuellement, ne sont pas gélifiants.

35 L'invention a également pour objet le procédé de préparation de la composition sous forme d'une dispersion aqueuse, à partir de la composition sous forme de solide divisé.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de ces compositions dans différents domaines industriels.

L'invention concerne tout d'abord une composition qui contient au moins une protéine globulaire, et un mélange de polysaccharides qui, pris individuellement, ne sont pas gélifiants.

5 Par l'expression « pris individuellement, ne sont pas gélifiants », on entend un polysaccharide qui dans les conditions de formation des gels selon l'invention, ne forme pas de gel.

Il a été constaté, de manière tout à fait inattendue, que le fait d'avoir des protéines globulaires associées à ce mélange de polysaccharides, avait pour conséquence d'obtenir, après traitement thermique, des dispersions aqueuses présentant des propriétés fonctionnelles et rhéologiques très originales à faible concentration. Il est à noter que ces propriétés n'auraient pas pu être obtenues si chaque constituant avait été employé séparément, et elles n'auraient pas pu être déduites par l'homme du métier. La synergie constatée au sein de cette association permet à cette composition de résoudre l'ensemble des problèmes exposés ci-dessus.

15 Cette composition peut se présenter sous forme d'un solide divisé.

Le premier constituant essentiel de la composition est constitué par au moins une protéine globulaire.

Par protéine globulaire, on entend une protéine de structure compacte et repliée, qui est soluble à froid et gélifiable à chaud.

20 D'autre part, les protéines globulaires convenant à la présente invention, forment des gels après traitement thermique à 60°C ou plus, à des concentrations élevées, généralement supérieures à 5% en poids. Ces gels sont en général d'aspect élastiques. Ce sont généralement des gels forts tel que défini précédemment.

25 Ainsi que cela a été indiqué plus haut, les compositions selon l'invention peuvent comporter une ou plusieurs protéine(s) globulaire(s).

Les protéines globulaires peuvent être d'origine végétale ou animale.

Ces protéines peuvent appartenir à une même famille ou à des familles différentes, par exemple un mélange de protéines animale(s) et végétale(s).

30 A titre d'exemple de protéines végétales, on peut citer de façon non limitative les protéines provenant de pois, de féverole, de lupin, de haricot, de lentille, du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet, du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, de la noix de coco (coprah), de luzerne, de pomme de terre, et de betterave.

35 A titre de protéines animales, on peut citer de façon non limitative les protéines laitières comme par exemple les protéines de la phase soluble du lait, les protéines issues des différents types de lactosérums doux et / ou acides de fromagerie, les protéines issues des lactosérums de caséinerie acide et / ou présure, les protéines de

l'œuf comme les ovalbumines, les protéines issues du sang, comme les sérualbumines ou le lysozyme.

Avantageusement, les protéines globulaires mises en œuvre dans la composition selon l'invention sont solubles en milieu aqueux.

5 Ainsi, dans le cadre de l'invention, conviennent tout particulièrement les protéines solubles du lait ou des différents types de lactosérums.

Avantageusement les protéines globulaires solubles issues de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérums peuvent être choisies parmi les  $\alpha$ -lactalbumines, les sérualbumines, les  $\beta$ -lactoglobulines et les immunoglobulines, 10 seule(s) ou en mélange(s).

Selon un mode préféré, les protéines globulaires sont choisies parmi les  $\beta$ -lactoglobulines ou un mélange les comprenant.

Des protéines globulaires du type de celles précitées peuvent être obtenues en mettant en œuvre des procédés physiques de séparation membranaire. Parmi ces 15 techniques à membranes, on peut citer les filtrations tangentielles comme la microfiltration, l'ultrafiltration et / ou la nanofiltration. De telles technologies peuvent être utilisées indépendamment ou de manière couplée comme par exemple microfiltration et ultrafiltration, ou ultrafiltration et nanofiltration ou microfiltration et nanofiltration. Sur la technique de l'ultrafiltration on peut se référer à l'ouvrage de H. STRATHMAN intitulé 20 « Membrane Separation Technology, Principles and application. » (R.D. Noble, S.A. Stern (Eds) Elsevier, Amsterdam, 1995, Chapitre 6).

Les protéines obtenues présentent avantageusement un taux de protéines élevé, en général au moins 15% en poids, plus particulièrement compris entre 15 et 95 % en poids, plus avantageusement compris entre 25 et 80% en poids.

25 Elles contiennent un faible taux de matières grasses (maximum 5%), cette fraction constitutive se trouvant même à l'état de traces (<0,5%) si un couplage de différentes technologies membranaires, comme par exemple microfiltration et ultrafiltration, a été mis en œuvre lors de la production des dites protéines.

Pour déterminer le taux de protéines totales, on effectue le dosage de la fraction 30 azotée soluble selon la méthode de KJELDAHL puis on calcule le taux de protéines, en multipliant le taux d'azote exprimé en pourcentage de poids de produit sec par un facteur de 6,38.

La méthode consiste à minéraliser l'échantillon par voie humide à l'aide d'acide sulfurique et de catalyseur minéral (cuivre, sélénium, ...) en chauffant jusqu'à disparition 35 de toute coloration. La totalité des formes organiques d'azote est convertie en sulfate d'ammonium. La teneur en ammoniacque est déterminée par une technique classique pour l'homme du métier. Le résultat est multiplié par 6,38.

On obtient ainsi le taux de protéines totales dans l'échantillon.

Le deuxième constituant essentiel de la composition est constitué par le mélange de polysaccharides.

Les polysaccharides mis en œuvre dans l'invention ne sont pas gélifiants quand ils sont pris individuellement.

5 Dans le cadre de l'invention, les polysaccharides peuvent être ioniques et/ou non ioniques.

De préférence, la composition comprend au moins un mélange de polysaccharides ioniques, plus particulièrement anionique, et non ioniques.

10 Comme exemple de polysaccharides anioniques on peut citer la gomme xanthane.

De préférence ladite gomme xanthane présente un taux élevé d'acide pyruvique. Par haut taux d'acide pyruvique on entend un taux au moins égal à 1,5 avantageusement à 2,5 % en masse de matière sèche, de préférence compris entre 2 et 6 %. Il convient de noter que le taux maximal de substitution correspond à environ  
15 6,5 % en masse de matière sèche.

A titre de polysaccharides non ioniques, on peut citer par exemple les galactomannanes tels que les gommes de guar, de caroube, de tara, les glucomannanes tel que le konjac.

20 Selon un mode de réalisation préféré, le mélange de polysaccharides est un mélange de gomme xanthane et de mannane.

Selon ce mode de réalisation particulier, le mannane est choisi plus particulièrement parmi le glucomannane ou le galactomannane, seuls ou en mélanges, de préférence le galactomannane.

Dans le cadre de l'invention, le mannane préféré est la gomme guar.

25 Le ratio des fractions massiques de protéine(s) globulaire(s) sur polysaccharide(s) [protéine(s) globulaire(s) / polysaccharides] est compris entre 5 et 15, de préférence entre 5 et 10.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio des fractions massiques xanthane sur mannane [xanthane / mannane] peut être compris entre 1 / 99 et 99 / 1, avantageusement entre 5 / 95 et 70 / 30 et de préférence entre 10 / 90 et 50 / 50.  
30

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme d'une dispersion aqueuse, de particules de protéine(s) globulaire(s) dans un réseau gélifié.

Plus particulièrement les particules de protéines globulaires sont enrichies en protéines globulaires agrégées.

35 Ces particules se trouvent dispersées à l'état d'agrégats isolés dans une matrice contenant les polysaccharides ou sous forme de réseau particulaire se superposant au réseau des polysaccharides.

La dispersion aqueuse selon l'invention contient au moins 1 % en poids de protéine(s) globulaire(s), et au maximum 1% en poids d'un mélange de polysaccharides.

La teneur en protéines globulaires, dans la dispersion aqueuse, est de préférence comprise entre 1 % et 6 % en poids.

5 La teneur du mélange de polysaccharides est de préférence comprise entre 0,1 % et 1 % en poids.

Ce qui a été mentionné au sujet du ratio protéine(s) globulaire(s) / polysaccharides et du ratio xanthane / mannane reste valable selon cette variante de l'invention.

10 La taille des particules de protéine(s) globulaire(s), dans la dispersion, est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1 et 25  $\mu\text{m}$ .

La taille moyenne des particules est déterminée à l'aide d'un compteur du type Coulter® LS 230.

15 De plus le pH de la phase aqueuse de la composition peut être compris entre 3 et 10, avantageusement entre 5,5 et 7,5.

Dans le cadre de l'invention, la dispersion aqueuse peut contenir des sels monovalents ou divalents.

A titre d'exemples de sels divalents, on peut citer les sulfates, sulfonates, carbonates, hydrogénophosphates.

20 A titre de sels monovalents, on peut citer des sels inorganiques du type halogénures (chlorure, iodure) ou nitrate, de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les sels d'ammonium quaternaire. Parmi les sels organiques on peut citer les sels d'acides mono- ou di- carboxyliques, (glutamiques, lactiques, acétiques), les sels d'acides sulfoniques et phosphoriques.

25 La force ionique de la dispersion aqueuse peut varier et est avantageusement comprise entre  $10^{-3}$  M et 0,5 M.

Le deuxième aspect de la présente invention concerne le procédé de préparation de la composition sous forme solide.

30 Il est à noter que la composition sous forme de solide divisé peut être obtenue par tout moyen connu. Par exemple, on peut effectuer un simple mélange des composés solides. On pourrait aussi envisager de préparer un premier mélange solide comprenant les polysaccharides puis mélanger ce dernier aux protéines globulaires, sous forme solide, celles-ci pouvant également avoir fait l'objet d'un mélange préalable.

35 Le troisième aspect de la présente invention concerne le procédé de préparation de la composition sous forme d'une dispersion aqueuse.

Le principe de ce procédé consiste à mélanger la composition sous forme d'un solide divisé avec une phase aqueuse.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- (i) on introduit dans la phase aqueuse à gélifier, les protéines globulaires et le mélange de polysaccharides,
- (ii) on procède à un traitement thermique à une température supérieure ou égale à 60°C,
- (iii) on procède à une structuration du gel.

Le traitement thermique selon l'étape (ii) consiste en un chauffage à une température supérieure ou égale à 60°C.

De préférence la température du traitement thermique est comprise entre 60°C et 140°C, avantageusement entre 85°C et 120°C.

La durée du traitement peut varier de 1 minute à 6 heures, de préférence de 15 minutes à 4 heures.

De préférence la durée du chauffage est comprise entre 30 minutes et 1 heure.

La durée du chauffage est déterminée de manière à permettre une agrégation des protéines afin d'obtenir des particules de protéines telles que définies précédemment.

La structuration du gel se fait par refroidissement jusqu'à une température comprise entre 0°C et 25°C de ladite solution issue de l'étape (ii).

Selon un premier mode de réalisation, l'étape (i) se fait en introduisant dans la solution aqueuse à gélifier, le mélange de polysaccharides sous forme de poudre et les protéines globulaires sous forme de poudre.

Les poudres sont dissoutes par agitation mécanique.

Selon une autre variante de ce procédé, l'étape (i) se fait en introduisant dans la solution aqueuse à gélifier, le mélange de polysaccharides sous forme de poudre.

La poudre est dispersée mécaniquement, par exemple à l'aide d'une pale défloculeuse.

La dispersion mécanique peut classiquement se faire pendant 15 minutes à 800 tours / minutes.

Puis cette solution est chauffée sous agitation mécanique à une température comprise entre 25°C et 110°C, avantageusement entre 40°C et 80°C, de préférence entre 50°C et 70°C, pendant une durée variant de 1 minute à 6 heures.

De préférence la durée du chauffage est comprise entre 5 minutes et 4 heures, avantageusement entre 15 minutes et 1 heure.

La protéine globulaire est ensuite ajoutée, soit sous forme de poudre soit sous forme de liquide, puis on procède au traitement thermique suivant l'étape (ii).

Selon une autre variante de ce procédé, deux solutions des deux polysaccharides de l'invention sont préparées par dispersion de la poudre correspondante dans une solution aqueuse.

Une solution de protéine globulaire est préparée par dispersion de la poudre correspondante dans une solution aqueuse.

Puis on procède à l'étape (i) qui se fait en introduisant dans la solution aqueuse à gélifier ces trois solutions préalablement préparées.

5        Puis la solution à gélifier est chauffée à une température comprise entre 50°C et 70°C, sous agitation mécanique pendant une durée variant de 10 minutes à 30 minutes.

Puis on procède au traitement thermique selon l'étape (ii) et enfin à la structuration du gel selon l'étape (iii).

10        Un autre aspect de la présente invention concerne l'utilisation des compositions dans les domaines de l'alimentaire, de la cosmétique, de la détergence, du papier, de l'agrochimie, des formulations industrielles, pharmaceutiques, tinctoriales, des matériaux de construction, des fluides de forage.

15        Dans ces domaines les compositions selon l'invention, quelles que soient leurs variantes, peuvent être utilisées dans des formulations par exemple en tant qu'agent épaississant et/ou gélifiant.

20        Plus particulièrement, les compositions quelles que soient les variantes selon l'invention, pourront être utilisées dans des compositions destinées au domaine alimentaire par exemple dans des plats préparés, en tant que substituts de repas ou dans les sauces, les desserts laitiers ou les boissons, les fromages fondus, les margarines, les beurres, les pâtes à tartiner.

L'invention s'étend aussi aux formulations alimentaires comprenant des compositions selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

25

## EXEMPLES

### Caractéristiques des échantillons utilisés dans les exemples ci-après :

30        **G1** : Gomme guar commercialisée par Rhodia Food sous le nom Meyprogat 120. Viscosité intrinsèque à 25°C  $[\eta] = 1,59 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (15,9 dl.g<sup>-1</sup>).

**G2** : Gomme guar commercialisée par Rhodia Food sous le nom Jaguar 7500 X. Viscosité intrinsèque à 25°C  $[\eta] = 2,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (21 dl.g<sup>-1</sup>).

**X** : Gomme xanthane commercialisée par Rhodia Food sous le nom Rhodigel. Viscosité intrinsèque à 25°C  $[\eta] = 6,9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (69 dl.g<sup>-1</sup>) dans NaCl 0,03 M.

35         **$\beta$ -lactoglobuline** : Poudre comprenant 96 % de protéines sur extrait sec. Ces protéines sont réparties comme suit :  $\beta$ -lactoglobuline 94 %,  $\alpha$ -lactalbume 3 %, sérum albumine bovine 2 %.

**EXEMPLE 1 : Préparation d'une dispersion aqueuse selon l'invention****Protocole :**

Une solution de guar G1 ou G2 à 1 % est préparée par dispersion de la poudre dans une solution de NaCl 0,03 M (2 heures d'agitation magnétique à 500 tours/min).

- 5 Une solution de X à 0,8 % est préparée par dispersion de la poudre dans une solution de NaCl 0,03 M (15 minutes d'agitation mécanique à 800 tours/min à l'aide d'une pale défloculeuse).

- 10 Une solution de  $\beta$ -lactoglobuline à 20 % est préparée par dispersion de la poudre dans une solution de NaCl 0,03 M (2 heures d'agitation magnétique à 200 tours/min). Le pH est ajusté à 7 par ajout de soude.

- Ces trois solutions sont ajoutées à une solution de NaCl 0,03 M en proportions voulues, de manière à former une composition contenant 0,1 % de xanthane, 0,4 % de guar et 5 % de  $\beta$ -lactoglobuline (en masse). Le mélange est chauffé à 60°C sous agitation pendant 30 min puis introduit dans le rhéomètre à 80°C. Après 1 h de traitement  
15 thermique à 80°C, on obtient un gel dont le module  $G'$  mesuré à  $10^{-2}$  Hz et à 25°C est d'environ 500 Pa.

La composition obtenue présente donc un module  $G'$  à  $10^{-2}$  Hz d'environ 500 Pa.

**EXEMPLE 2 : Essai comparatif**

20

Après traitement thermique, une composition qui contient au moins une protéine globulaire et un mélange de gomme xanthane et de mannanes permet d'obtenir un type de gel original. Ces gels sont tartinables et non thermoréversibles.

- 25 Par exemple, la composition qui contient un mélange de gomme xanthane et de guar dans un ratio de 20/80 à 0,5 % en poids et de  $\beta$ -lactoglobuline à 5 % en poids (pH 7, NaCl 0,03 M, après 1 h à 80°C) présente un module  $G'$  à  $10^{-2}$  Hz et à 25°C d'environ 500 Pa. Dans les mêmes conditions expérimentales, le module  $G'$  de la  $\beta$ -lactoglobuline à 5 % en poids est d'environ 70 Pa et le module  $G'$  du mélange de gomme xanthane et de guar 20/80 à 0,5 % en poids est d'environ 0,7 Pa.

- 30 Toutes conditions égales par ailleurs, la composition qui contient un mélange de gomme xanthane et de guar dans un ratio de 20/80 à 0,5 % en poids et de  $\beta$ -lactoglobuline à 3,3 % en poids présente un module  $G'$  de 60 Pa, alors que le module  $G'$  de la  $\beta$ -lactoglobuline à 3,3 % est d'environ 0 Pa et le module  $G'$  du mélange xanthane / guar 20 / 80 à 0,5 % en masse est d'environ 0,7 Pa.

- 35 Les modules  $G'$  ( $10^{-2}$  Hz, 25°C) de gels xanthane / guar /  $\beta$ -lactoglobuline réalisés dans les conditions précédemment décrites sont rassemblés dans le tableau suivant :

Système gélifiant	G' (10 <sup>-2</sup> Hz, 25°C) exprimé en Pascals
Mélange selon l'invention de X/G1 20/80 0,5 % et $\beta$ -lactoglobuline 5%	500
Xanthane avec G1 X/G1 20/80 0,5 % et $\beta$ -lactoglobuline 3,3%	60
Mélange de xanthane avec G1, sans protéines X/G1 20/80 0,5 %	0,7
Protéines globulaires seules $\beta$ -lactoglobuline 5%	70
$\beta$ -lactoglobuline 3,3%	0*

\*en dessous de la concentration critique de gélification de la protéine dans ces conditions.

- Les valeurs de G' et G'' sont largement supérieures à celles d'une composition qui contient un mélange de gomme xanthane et de mannanes ou d'une composition qui contient des protéines globulaires seules, pris à la même concentration qu'au sein du mélange.

### EXEMPLE 3 : Formulation alimentaire

10

Fabrication d'une pâte à tartiner, de texture agréable et facilement tartinable :

Une pâte à tartiner, constituée d'une phase continue aqueuse est obtenue de la façon suivante :

- 7,8 kg de crème, composée de 30% de matière grasse, 200 g d'eau, 1kg de lait et 0,350 kg d'un mélange poudre de xanthane/guar/ $\beta$ -lactoglobuline (10,6 g de xanthane, 42,4 g de guar et 297 g de protéine), 1 g de carotène (10%) sont mélangés sous agitation. La composition est ensuite pasteurisée à 85°C pendant 10mn et refroidie à 44°C. Une homogénéisation à 200 bars a lieu, puis 400 g d'une culture de yaourt est ajoutée. La fermentation a lieu jusqu'à obtention d'un pH de 4,8. La fermentation est stoppée par augmentation de la température vers 59°C. Le produit est ensuite rehomogénéisé à 300 bars, puis versé à chaud (75°C) dans des barquettes. Il est ensuite refroidi à 10°C et stocké à froid.

20

Le produit est parfaitement tartinable et a l'apparence et le goût du beurre.

## REVENDECATIONS

1. Composition caractérisée en ce qu'elle contient au moins une protéine globulaire, et un mélange de polysaccharides qui, pris individuellement, ne sont pas gélifiants.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est sous forme d'un solide divisé.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la ou les protéines globulaires sont d'origine végétale ou animale.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la ou les protéines globulaires issues de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérum peuvent être choisies parmi les  $\alpha$ -lactalbumines, les sérumalbumines, les  $\beta$ -lactoglobulines et les immunoglobulines, seule(s) ou en mélange(s).
5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que la ou les protéines globulaires sont des  $\beta$ -lactoglobulines, ou un mélange les comprenant.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le mélange de polysaccharides est un mélange de polysaccharides ioniques, plus particulièrement anionique, et non ioniques
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le mélange de polysaccharides est un mélange de gomme xanthane et de mannane.
8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le mannane est choisi parmi le glucomannane ou le galactomannane, seuls ou en mélanges.
9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le mannane est la gomme guar.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que le ratio protéine(s) globulaire(s) sur polysaccharides est compris entre 5 et 15, de préférence entre 5 et 10.
- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le ratio des fractions massiques xanthane sur mannane est compris entre 1 / 99 et 99 / 1, avantageusement entre 5 / 95 et 70 / 30 et de préférence entre 10 / 90 et 50 / 50.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3 à 12 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une dispersion aqueuse de particules de protéine(s) globulaire(s) dans un réseau gélifié.
- 15 13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la taille des particules de protéine(s) globulaire(s), dans la dispersion, est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , avantageusement comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1 et 25  $\mu\text{m}$ .
- 20 14. Composition selon l'une des revendications 12 à 13 caractérisée en ce qu'elle contient au moins 1 % en poids de protéine(s) globulaire(s), et au maximum 1% en poids d'un mélange de polysaccharides.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisée en ce que la teneur en protéine(s) globulaire(s) est comprise entre 1 % et 6 % en poids.
- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 caractérisée en ce que la teneur du mélange de polysaccharides est comprise entre 0,1 % et 1 % en poids.
- 35 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 caractérisée en ce que le pH de la dispersion aqueuse est compris entre 3 et 10, avantageusement entre 5,5 et 7,5.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 caractérisée en ce qu'elle contient des sels monovalents ou divalents.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 caractérisée en ce que la force ionique de la dispersion aqueuse est comprise entre 0,001 M et 0,5 M.
- 5 20. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que ce procédé comprend les étapes suivantes :
- (i) on introduit dans la phase aqueuse à gélifier, les protéines globulaires et le mélange de polysaccharides,
- 10 (ii) on procède à un traitement thermique à une température supérieure ou égale à 60°C,
- (iii) on procède à une structuration du gel.
- 15 21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que l'on effectue le traitement thermique à une température comprise entre 60°C et 140°C, avantageusement entre 85°C et 120°C.
- 20 22. Procédé selon l'une des revendications 20 à 21 caractérisé en ce que l'on effectue le traitement thermique pendant une durée de 1 minute à 6 heures, de préférence 15 minutes à 4 heures.
- 25 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisé en ce que l'on effectue la structuration du gel par refroidissement jusqu'à une température comprise entre 0°C et 25°C de ladite solution issue de l'étape (ii).
- 30 24. Composition aqueuse caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23
25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans les domaines de l'alimentaire, de la cosmétique, de la détergence, du papier, de l'agrochimie, des formulations industrielles, pharmaceutiques, tinctoriales, des matériaux de construction, des fluides de forage.
- 35 26. Formulation alimentaire comprenant la composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ... Application No

PCT/FR 02/00696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 A23J3/08 A23J3/22 A23L1/05 A23D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23J A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, FSTA, BIOSIS, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	D.V. ZASYPKIN ET AL.: "Pressure- and heat-induced gelation of mixed beta-lactoglobulin/xanthan solutions" FOOD HYDROCOLLOIDS., vol. 10, no. 2, 1996, pages 203-211, XP001041736 IRL PRESS, OXFORD., GB page 203 -page 204 ---	1,3-5, 10, 12-18, 20-26
X	US 5 932 272 A (RAEMY ALOIS ET AL) 3 August 1999 (1999-08-03) column 2, line 29 - line 67; example ---	1,3-5, 10,20-26
X	WO 91 19423 A (GEN FOODS INC) 26 December 1991 (1991-12-26) example 1 --- -/-	1,3-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2002

Date of mailing of the international search report

24/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lepretre, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern

Application No

PCT/FR 02/00696

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 252 352 A (BANACH GERALD ET AL) 12 October 1993 (1993-10-12)	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No

PCT/FR 02/00696

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5932272	A	03-08-1999	EP 0752211 A1	08-01-1997
			AT 206871 T	15-11-2001
			BR 9602983 A	22-04-1998
			CA 2180667 A1	08-01-1997
			CN 1146291 A	02-04-1997
			DE 69523296 D1	22-11-2001
			DE 69523296 T2	18-04-2002
			JP 9023829 A	28-01-1997
WO 9119423	A	26-12-1991	CA 2084781 A1	16-12-1991
			EP 0533668 A1	31-03-1993
			WO 9119423 A1	26-12-1991
			CA 2084782 A1	16-12-1991
			DK 538253 T3	20-05-1996
			EP 0538253 A1	28-04-1993
			WO 9119421 A1	26-12-1991
			US 5133984 A	28-07-1992
			US 5336515 A	09-08-1994
			US 5403610 A	04-04-1995
US 5252352	A	12-10-1993	AT 140851 T	15-08-1996
			AU 1775197 A	26-06-1997
			AU 3745393 A	05-10-1993
			CA 2131452 A1	16-09-1993
			CZ 9402151 A3	12-04-1995
			DE 69303892 D1	05-09-1996
			DE 69303892 T2	12-12-1996
			DK 627883 T3	02-12-1996
			WO 9317564 A1	16-09-1993
			EP 0627883 A1	14-12-1994
			HU 69932 A2	28-09-1995
			PL 171015 B1	28-02-1997
			SK 105994 A3	10-05-1995
			ZA 9301595 A	05-09-1994

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den ☐ nationale No

PCT/FR 02/00696

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A23J3/08 A23J3/22 A23L1/05 A23D7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A23J A23L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, FSTA, BIOSIS, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	D.V. ZASYPKIN ET AL.: "Pressure- and heat-induced gelation of mixed beta-lactoglobulin/xanthan solutions" FOOD HYDROCOLLOIDS., vol. 10, no. 2, 1996, pages 203-211, XP001041736 IRL PRESS, OXFORD., GB page 203 -page 204	1,3-5, 10, 12-18, 20-26
X	US 5 932 272 A (RAEMY ALOIS ET AL) 3 août 1999 (1999-08-03) colonne 2, ligne 29 - ligne 67; exemple	1,3-5, 10,20-26
X	WO 91 19423 A (GEN FOODS INC) 26 décembre 1991 (1991-12-26) exemple 1	1,3-9
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juillet 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lepretre, F

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De:   
 ionale No  
 PCT/FR 02/00696

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 252 352 A (BANACH GERALD ET AL) 12 octobre 1993 (1993-10-12) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem tionale No  
PCT/FR 02/00696

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5932272 A	03-08-1999	EP 0752211 A1	08-01-1997
		AT 206871 T	15-11-2001
		BR 9602983 A	22-04-1998
		CA 2180667 A1	08-01-1997
		CN 1146291 A	02-04-1997
		DE 69523296 D1	22-11-2001
		DE 69523296 T2	18-04-2002
		JP 9023829 A	28-01-1997
WO 9119423 A	26-12-1991	CA 2084781 A1	16-12-1991
		EP 0533668 A1	31-03-1993
		WO 9119423 A1	26-12-1991
		CA 2084782 A1	16-12-1991
		DK 538253 T3	20-05-1996
		EP 0538253 A1	28-04-1993
		WO 9119421 A1	26-12-1991
		US 5133984 A	28-07-1992
		US 5336515 A	09-08-1994
		US 5403610 A	04-04-1995
US 5252352 A	12-10-1993	AT 140851 T	15-08-1996
		AU 1775197 A	26-06-1997
		AU 3745393 A	05-10-1993
		CA 2131452 A1	16-09-1993
		CZ 9402151 A3	12-04-1995
		DE 69303892 D1	05-09-1996
		DE 69303892 T2	12-12-1996
		DK 627883 T3	02-12-1996
		WO 9317564 A1	16-09-1993
		EP 0627883 A1	14-12-1994
		HU 69932 A2	28-09-1995
		PL 171015 B1	28-02-1997
		SK 105994 A3	10-05-1995
		ZA 9301595 A	05-09-1994